






NICKEL BASE SUPERALLOY COMPOSITION

D5

Publication number: JP61284545 (A)**Publication date:** 1986-12-15**Inventor(s):** DEBUITSUDO ENU DEYUURU; ARAN DEI SETERU**Applicant(s):** UNITED TECHNOLOGIES CORP**Classification:****- international:** C22C19/05; C30B11/00; C22C19/05; C30B11/00; (IPC1-7): C22C19/05**- European:** C30B11/00**Application number:** JP19860074120 19860331**Priority number(s):** US19850743138 19850610**Also published as**

-  JP5008263 (B)
-  JP1808448 (C)
-  EP0208645 (A2)
-  EP0208645 (A3)
-  EP0208645 (B1)

more >>

Abstract not available for **JP 61284545 (A)**

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-284545

⑬ Int. Cl.⁴
C 22 C 19/05

識別記号

庁内整理番号
7518-4K

⑭ 公開 昭和61年(1986)12月15日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全9頁)

⑮ 発明の名称 ニッケル基超合金組成物

⑯ 特 願 昭61-74120

⑰ 出 願 昭61(1986)3月31日

優先権主張 ⑱ 1985年6月10日 ⑲ 米国(US) ⑳ 743138

㉑ 発 明 者 デヴィッド・エヌ・デ アメリカ合衆国コネチカット州、ニューイントン、ビー
ユール ソン・ストリート 31

㉒ 発 明 者 アラン・デイ・セテル アメリカ合衆国コネチカット州、ウエスト・ハートフォード、
フラー・ドライヴ 90

㉓ 出 願 人 ユナイテッド・テクノ アメリカ合衆国コネチカット州、ハートフォード、ファイ
ロジーズ・コーポレイ ンシヤル・プラザ 1
ション

㉔ 代 理 人 弁理士 明石 昌毅

明 細 書

1. 発明の名称

ニッケル基超合金組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 単結晶物品の製造に特に適しており、高強度を有し熱処理可能な安定なニッケル基超合金組成物にして、実質的に3~12% Cr、0~3% Mo、3~10% W、0~5% Re、6~12% Ta、4~7% Al、0~15% Co、0~0.02% B、0~0.1% Zr、0~0.045% C、0~0.8% Hf、0~2% Nb、0~1% V、0~0.7% Ti、Ru と Rh と Pd と Os と Ir と Pt とそれらの混合物とより成る群より選択された0~10%の元素、Y、Sc、La、Ce、その他のランタノイド系列或いはアクチノイド系列の0~0.1%の元素、残りNiから成り、重量パーセントで表わされた次式

$$P = -200Cr + 80Mo - 20Mo^2 \\ - 250Ti^2 - 50(Ti \times Ta) \\ + 15Nb + 200W - 14W^2 + 30Ta$$

$$- 1.5Ta^2 + 2.5Co + 1200Al \\ - 100Al^2 + 100Re + 1000Hf \\ - 2000Hf^2 + 700Hf^3 \\ - 2000V - 500C - 15000B \\ - 500Zr$$

によって定められるP値が約3360から約4850までの値を示すニッケル基超合金組成物。

(2) 高強度単結晶物品として製造されるに適したニッケル基超合金組成物にして、実質的に4.0~7.5% Cr、8~12% Co、0.5~2.5% Mo、3.5~7.5% W、2.5~4.0% Re、0~0.4% Ti、5~6% Al、8~10% Ta、0~0.3% Hf、Pt と Pd と Os と Rh と Ru と Ir とそれらの混合物とより成る群より選択された0~10%の元素、0~0.005% B、0~0.007% Zr、0~0.02% C、Y、Sc、La、Ce、その他のランタノイド系列或いはアクチノイド系列の0~0.1%の元素、残りNiから成るニッケル基超合金組成物。

(3) ニッケル基超合金単結晶物品にして、実質的に3~12%Cr、0~3%Mo、3~10%W、0~5%Re、6~12%Ta、4~7%Al、0~15%Co、0~0.02%B、0~0.1%Zr、0~0.045%C、0~0.8%Hf、0~2%Nb、0~1%V、0~0.7%Ti、RuとRhとPdとOsとIrとPtとそれらの混合物とより成る群より選択された0~10%の元素、Y、Sc、La、Ce、その他のランタノイド系列或いはアクチノイド系列の0~0.1%の元素、残りNiから成り、

$$\begin{aligned} P = & -200Cr + 80Mo - 20Mo^2 \\ & -250Ti^2 - 50(Ti \times Ta) \\ & + 15Nb + 200W - 14W^2 + 30Ta \\ & - 1.5Ta^2 + 2.5Co + 1200Al \\ & - 100Al^2 + 100Re + 1000Hf \\ & - 2000Hf^2 + 700Hf^3 \\ & - 2000V - 500C - 15000B \\ & - 500Zr \end{aligned}$$

によって定義されるP値が約3360から約48

金が形成されることが可能である。米国特許第3,260,505号には、この単結晶ニッケル基超合金について記載されている。米国特許第4,116,723号には、ある種のニッケル基単結晶材料に適用されることが可能な熱処理方法について記載されている。また、米国特許第4,209,348号には、更に特定の種類のニッケル基単結晶材料及びその材料の高温での機械的性質を改善する熱処理の方法について記載されている。この特許に記載されている材料の公称組成は、クロム10%、アルミニウム5%、チタン1.5%、タングステン4%、タンタル12%、コバルト5%、残りニッケルである。この組成の材料の単結晶は商品化され、ガスタービンエンジンに於て用いられている。この組成は、鑄造によるニッケル基超合金材料の中では、最もよくバランスがとれた材料特性を有すると一般に考えられている。米国特許第4,402,772号には、別の組成を有する単結晶超合金について記載されており、その公称組成はタンタル6%、クロム9%、コバルト5

50までの値を示すニッケル基超合金単結晶物品。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、鑄造された単結晶の形態で使用されるニッケル基超合金組成物に係る。

ニッケル基超合金は、高温下で高い応力が生ずるような場合に広く用いられている。一つの応用分野はガスタービンエンジンであり、ニッケル基超合金が特にブレードとペーンとに広く使用されている。作動効率の向上と性能の改善とへの要求から、極度に高い温度の下で作動するタービンエンジンが開発されてきており、その結果超合金材料の必要性が高まっている。

ニッケル基合金の耐熱性を改善するために採られた方法でこれまでに成功した例は、合金を単結晶の形で製造することである。従来技術の方法によって作られる金属材料は、粒界によって分割された複数の結晶粒で形成されている。高温下では、この粒界の強度が結晶粒内の部分よりもずっと低いのである。特別の鑄造技術によって、単結晶の、即ち内部に全く粒界を含まない、ニッケル基超合

%、チタン1%、モリブデン1%、タングステン7%、アルミニウム5.5%、ハフニウム0.15%、残りニッケルである。この材料も、先の米国特許第4,209,348号に記載されている材料と基本的に同等の良好な特性を持っている。米国特許第4,222,794号には、更に別の組成について記載されており、その公称組成はクロム5.2%、アルミニウム5.4%、チタン1.1%、モリブデン2%、タングステン4.9%、タンタル6.4%、レニウム3%、バナジウム0.4%、残りニッケルである。

本発明は、とび抜けてバランスのよい強度特性を示す単結晶物品に形成することが可能なニッケル基超合金組成物を含んでいる。その組成の広い範囲は、クロム3~12%、モリブデン3%以下、タングステン3~10%、レニウム0~5%、タンタル6~12%、アルミニウム4~7%、コバルト0~15%、炭素0.045%以下、ホウ素0.02%以下、ジルコニウム0.1%以下、ハフニウム0.8%以下、ニオブ2%以下、バナジ

ウム1%以下、チタン0.7%以下、白金とパラジウムとルテニウムとロジウムとイリジウムとオスミウムとから成る群より選択された一つ以上の元素10%以下、イットリウムやランタンやスカンジウムやセリウムや他のランタノイド系列或いはアクチノイド系列に属する元素から0.1%以下、残りニッケルである。このような広い範囲から特に一例として選ばれた組成は、クロム5%、モリブデン2%、タングステン6%、レニウム3%、タンタル9%、アルミニウム5.6%、コバルト10%、ハフニウム0.1%、残りニッケルである。当業者が上記の広い範囲から最適の組成を選び出すことを可能にするために、以下に於ては元素の含有量の関係について説明する。

本発明の他の特徴及び利点は、以下の詳細な説明と特許請求の範囲、及び本発明の実施例を説明するための添付の図面から明らかとなろう。

表Iに、本発明の単結晶物品の組成物の種々の組成範囲が示されている。特に断わらない限り、表中の数字は重量パーセントを表わしている。

ラジウムとルテニウムとオスミウムとも、材料の耐酸化性及び耐腐蝕性を高めるために有効である。多くの超合金に於ては、チタン或いはバナジウムが γ' 相形成物として用いられている。しかしながら、本発明の合金に於てはチタンやバナジウムを採用することは好ましくない。その理由は、耐酸化性及び耐腐蝕性の向上のためにチタンやバナジウムを用いると、 γ' 相の形成物として用いられるアルミニウムの量が制限され、その結果として材料の耐酸化性が相当低下するからである。

モリブデンとタングステンとレニウムといった耐火元素は固溶相強化物として作用し、主に γ 基相の性質を改善する。

本発明の組成は、米国特許第3,700,023号や米国特許第3,763,926号や米国特許第4,190,094号等の従来技術の特許に記載されている方法に従って、単結晶製造物として形成される。これらの特許は、参考のために本説明の中に組み入れられている。

本発明の組成及び単結晶材料は、米国特許第4,

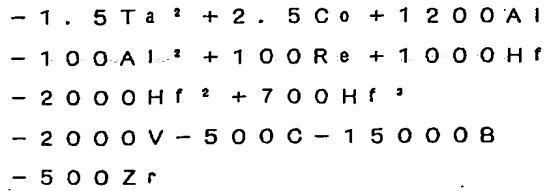
本発明の組成を有するようなニッケル基超合金を開発する際には、或る要求を心に留めておかなければならない。その要求とは主に、耐酸化性及び耐腐蝕性と機械的性質とに関するものである。

酸化及び腐食に対する抵抗力は、合金の表面上に形成される酸化物層の性質に大きく依存する。本発明の組成に於ては、クロムとアルミニウムとが共働して酸化物の保護層の形成を保証している。その層は主にアルミナを含んでいるが、アルミナは試験条件によって他の酸化物と混合する。若しクロムの量が多すぎると、他の強化元素の量が少なくなつた場合に好ましくない相が形成される。アルミニウムは、耐酸化性及び耐腐蝕性を提供すると同時に、主要な γ' 相の形成物でもある。 γ' 相、即ち Ni_3Al は、ニッケル基超合金の強度に大きく寄与している。アルミニウムが γ' 相の形成物であることに加えて、本発明の合金は同じく強力な γ' 相形成物であるタンタルを含んでいる。これらの元素は、 γ' 強化相のうちは体積比で約50%から約75%含まれている。白金とパ

116,723号の方法に従って熱処理されることが好ましい。合金849(表Iに記載されている)は、本発明の範囲内では最も有望な合金であるが、この合金に対する好ましい熱処理の方法は以下の通りである。まず約1300~1318℃(2375~2405°F)の温度の下で4時間溶体化処理され、室温まで大気中で急冷された後、1080℃(1975°F)で4時間熱処理が施される。この二番目の熱処理は通常、バック・アルミナイド・コーティングやオーバーレイ・コーティングといったコーティング・サイクルと共に行われる。最後に、約704℃(1300°F)でおよそ24時間熱処理が(任意に)施される。

表Iに示されている組成の広い範囲の値は、最適の性質を得るために次の特別な関係を満足しなければならない。その関係を式で表わすと次のようになる。

$$P = -200Cr + 80Mo - 20Mo^2 - 250Ti^2 - 50(Ti \times Ta) + 15Nb + 200W - 14W^2 + 30Ta$$



この式中の値は全て重量パーセントの値である。
本式によって与えられるPは、組成の全般的な利点を予測するパラメータである。高いP値を示す組成は、高強度と共に、安定性と熱処理性と酸化及び腐食に対する抵抗力とを併せ持っていることになる。

表Iに示されている組成範囲、特に広い組成範囲は、従来技術に於て知られている特定の組成をも含んでいることは明らかであるが、P値が約3360以上であるような組成は従来技術には存在しない。従って本発明は、単結晶体で用いられるのに有益であり、表Iの広い範囲或いは中間の範囲或いは好ましい範囲の中にあつて3360以上の(上で定義した)P値を有するような組成、と大まかに定義される。また、本発明は、3360

以上のP値を有するような組成範囲内の組成を持つ単結晶体に係わる。現時点で本発明者が知る最も有益な組成を有する最適の合金のP値は、3940を僅かに上回っている。

単結晶に関する従来技術の特許からP値の例を上げると、米国特許第4,402,772号、に於ては、P値の最大値は2998であり、米国特許第4,222,794号に於ては、P値の最大値は3329であり、米国特許第4,371,404号に於ては、P値の最大値は3003である。

表 I
(重量パーセント)

	広い組成範囲	中間的な組成範囲	好ましい組成範囲
Cr	3~12	3~8	4.0~7.5
Mo	0~3	0.3~3.0	0.5~2.5
W	3~10	3~8	3.5~7.5
Re	0~5	0~5.0	2.5~4
Ta	6~12	6~12	8~10
Al	4~7	4.5~6.5	5~6
Co	0~15	6~12	8~12
B	0~0.02	0~0.005	*
Zr	0~0.1	0~0.007	*
C	0~0.045	0~0.02	*
Hf	0~0.8	0~0.5	0.1~0.5
Nb	0~2	—	—
V	0~1	—	—
Ti	0~0.7	0~0.4	—
(Ru, Ir, Pt, Pd, Rh, Os)	0~10	0~10	0~10
(Y, La, Sc, Ce, ランタノイド系列又はアクチノイド系列)	0~0.1	0~0.1	0.005~0.054
Ni	残部	残部	残部

*特に故意には含まない

表IIは、表Iの広い組成範囲と中間的な組成範囲と好ましい組成範囲とに対する、P値の広い値と中間的な値と好ましい値とを示している。

表 II

表Iに於ける範囲	P 値		
	広い組成範囲	中間的な組成範囲	好ましい組成範囲
広い範囲	3360— 4850	3475— 4750	3650— 4600
中間的な範囲	3450— 4750	3550— 4650	3700— 4500
好ましい範囲	3550— 4700	3650— 4550	3800— 4400

表IIIは、単結晶体として決められた一連の組成例を示している。表IIIに於て、合金B1とB10とB13とは、タンタルの含有量が低いために本発明の広い組成範囲から外れている。また、合金B35はモリブデンを含まないために好ましい組

成範囲から外れている。

表ⅠⅤに、表Ⅲに示された単結晶物の組成のより重要な特性の幾つかを示す。更に表Ⅲには、それぞれの組成例に対して前式によって計算されたP値が示されている。合金B49が、最も高いP値を示し且バランスのよくとれた特性を有しており、特に好ましい組成である。表ⅠⅤ中のデータから、本発明と同様な合金へチタンを加えることが材料の酸化挙動に有害な効果を及ぼすことが解る。合金B10と合金B13とは、合金B10がチタンを1%含んでいるという点以外は同じ組成を有しており、同様にして、合金B1とB18とは、合金B1がチタンを1%含んでいるという点以外は同じ組成を有している。コーティングされている場合の耐酸化性について比較すると、チタンを含んだB1とB10との酸化温度は、チタンを含まないB18とB13とのそれよりもそれぞれ39℃(70°F)と50℃(90°F)とだけより低い。コーティングされていない場合には、B1とB10とはそれぞれB18とB13とよりも、

23℃(40°F)及び11℃(20°F)だけ低い酸化温度を示している。

表 Ⅲ
(重量パーセント)

合金(名)	Cr	Co	Mo	W	Re	Al	Ta	Hf	Ni	他	P
B1*	7.9	5.0	2.0	6.9	0	5.4	5.9	0.1	残部	1.0Ti	2468
B10*	7.5	10.0	2.0	4.9	2.9	5.5	3.9	0.1	残部	1.0Ti	2862
B13*	7.1	9.9	2.0	6.9	2.9	5.8	3.9	0.1	残部		3478
B18	7.0	10.0	2.0	6.0	3.0	5.5	6.9	0.1	残部		3510
B21	7.1	10.0	2.1	7.0	3.0	5.4	6.2	0.1	残部		3490
B22	7.0	10.0	1.0	8.1	3.1	5.5	6.1	0.1	残部		3498
B35*	7.0	10.0	0	3.5	4.0	5.5	10.9	0.1	残部		3376
B46	6.8	10.0	1.0	3.8	5.1	5.5	7.4	0.1	残部		3607
B48	5.0	10.0	2.0	4.0	3.1	5.6	10.9	0.1	残部		3823
B49	5.0	10.0	2.0	6.0	3.1	5.6	9.0	0.1	残部		3943
従来技術**	10.0	5.0	0	4.0	0	5.0	12.0	0	残部	1.5Ti	770

* 好ましい組成範囲外

** 米国特許第4,209,348号より

表 IV

合金(名)	高温耐腐食性	982°C/248.2MPa (1800°F/35ksi) に於ける		クリープ破壊		温度で表わした従来技術* との差	
		クリープ破壊強度(時間)		クリープ破壊		酸火温度	
		1%クリ ープ時間	クリープ 破壊寿命	1%クリ ープ時間	クリープ 破壊寿命	PWA 286 コーティング	コーティ ングなし
		1%クリ ープ時間	クリープ 破壊寿命	1%クリ ープ時間	クリープ 破壊寿命	PWA 286 コーティング	コーティ ングなし
B 1	---	45.0	107.5	11.0	9.0	-10	25
B10	---	51.5	164.7	17.5	29.0	-35	25
B13	---	86.3	219.6	46.0	43.0	55	45
B18	0.9X	78.8	271.5	43.5	53.5	60	65
B21	---	109.8	299.2	58.0	58.0	—	55
B22	---	82.6	273.8	45.5	54.0	60	75
B35	---	76.9	272.9	42.5	54.0	85	—
B46	1.3	113.0	276.7	59.5	54.5	—	80
B48	0.7	129.7	319.6	65.5	61.0	—	90
B49	0.9	182.8	406.8	80.5	71.0	65	70

* 米国特許第 4, 209, 348 号の組成物との比較

合金 B 4 9 の特性を、米国特許第 4, 208, 348 号に記載されている合金の特性と比較してみる。この従来技術の組成(公称組成は 10% Cr、5% Co、4% W、1.5% Ti、12% Ta、5% Al、残り Ni)である)は、全般的な特性に於て(従来技術の)単結晶合金の中で最もよいものの一つであるとみなされている。第 1 A 図と第 1 B 図とはそれぞれ、300 時間で 1% のクリープを生じさせるために要する応力と、300 時間でクリープ破壊を生じさせるために要する応力とを、温度の関数で表わしたものである。第 1 A 図から、本発明の合金が従来技術の組成よりも密度補正に基づく温度差で 39°C (70°F) 高い値を示していることが解り、一方第 1 B 図から、クリープ寿命に関しては本発明の合金が従来技術の組成よりも密度補正に基づく温度差でおよそ 36°C (65°F) 高い値を示していることが解る。このことは、破壊寿命或いはクリープが重要であるような応用場面に於て、本発明の合金が従来技術の合金と同等の寿命を保ちつつ従来技術の合金

よりもおよそ 36°C (65°F) 乃至は 39°C (70°F) より高い温度の下で用いられることが可能なことを意味する。この改善された温度許容能力は様々な方法で利用されることが可能である。例えば、より高い温度の下での作動は、ガスタービンエンジンの推量若しくは効率の向上をもたらすであろう。或いは、より低温の下での作動は、作動寿命の増加をもたらすであろう。

第 2 図には、1% クリープを生ずるために必要な応力が、時間と温度とを結合するラーソンミラーのパラメータの関数として表わされている。この図から、本発明の組成が従来技術の組成に較べて優れており、而も時間がより長い若しくは温度がより高い場合に、その優位性は広がることが解る。同様のことが、クリープ破壊を生ずるために必要な応力を前述のラーソンミラーのパラメータの関数として表わしている第 3 図についても言えよう。

第 4 図は、従来技術の組成と本発明の組成との酸化挙動を示すグラフである。この図は、繰返し

の条件下で異なる温度の下で試験された試料の表面に、深さ76.2 μ m (3 mil)の酸化層が形成されるために必要な時間を示している。この図中のデータは、ジェット燃料の燃焼によって形成された高温下に試料を曝すことと空気冷却とを交互に行うバーナ・リグ・テストによって得られたものである。この試験は、ガスタービンエンジンの苛酷な運転条件を再現する。第4図から、本発明の組成は従来技術の組成と較べて、同様な金属損失が観察される温度が36~39℃ (65~70°F) 高いことが解る。換言すると、或る一定の温度、例えば1149℃ (2100°F) の下で、従来技術の組成は約43時間の間に76.2 μ m (3 mil)の厚さの金属損失が生ずるが、一方本発明の組成はそれと同じ量の金属損失が生ずるのに70時間かかり、酸化寿命が63%改善している。

第5図は、2.2%Co、1.7%Cr、12.5%Al、0.25%Hf、0.4%Si、0.6%Y、残りNiの公称組成を有するMCrAlY

第6図は、熱疲労挙動に於ける本発明の組成の従来技術の組成に対する優位性を示している。熱疲労は繰り返しの不均一な加熱によって生ずる応力に起因する。第6図は、それぞれのサイクルで試料に生ずる全ひずみ量を、破断を生ずるために要するサイクル数の関数として表わしている。本発明の組成は破断するまでに従来技術の組成よりも70%多いサイクル数を要する。このことは、本発明が従来技術の組成よりも36℃ (65°F)の温度向上を示していることと対応する。

最後の重要な材料特性は、耐腐食性である。耐腐食性に於ては、本発明の組成は従来技術の組成とほぼ同等の性能を有している。腐食に関するデータは、表IVに示されている。

結論として、本発明の組成、特に上述の実施例は、本発明の合金が従来技術の材料とほぼ同等の特性を示した高温腐食性以外の全ての点で、これまで最もよくバランスがとれた特性を示すとされてきた従来技術の組成よりも、33~39℃ (60~70°F)の温度向上を示すのである。とりわ

材料が試験前に厚さ127 μ m (5 mil)だけコーティングされた材料が用いられているという点以外は、第4図と同じである。第5図に示されている時間は、コーティング層が貫通されるために要する時間である。図は、本発明の組成は従来技術の組成に較べて33℃ (60°F)の温度向上があることを示している。1149℃ (2100°F)に於てコーティング層が貫通されるために要する時間で比較すると、本発明の組成は64%だけより長い時間を要している。1149℃ (2100°F)に於て、従来技術の組成のコーティング層は1400時間で貫通されているのに対し、本発明の組成のコーティング層は2300時間で貫通されている。この2300時間という数字が、第4図に示された本発明のコーティングされていない試料の1149℃ (2100°F)に於ける寿命が厚さ76.2 μ m (3 mil)に対して70時間であり厚さ127 μ m (5 mil)に対して200時間以下であることと比較されれば、MCrAlYコーティングの有利さが理解されよう。

合金B49は特に好ましい性質を示す。CとBとZrとを人為的に加えることは好ましくなく、これらの元素が合金内に含まれている場合には、C200ppm、B30ppm、Zr75ppm以下に抑えることが好ましい。

以上に於ては本発明を特定の実施例について詳細に説明したが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではなく、本発明の範囲内にて種々の実施例が可能であることは当業者にとって明らかであろう。

4. 図面の簡単な説明

第1A図は、本発明の材料と従来技術の材料とに対して、応力を温度の関数として表わしたグラフである。

第1B図は、本発明の材料と従来技術の材料とに対して、300時間でクリープ破断を生ずるために必要な応力を温度の関数として表わしたグラフである。

第2図は、1%クリープを生ずる時間を示すラソン-ミラー図であり、本発明を従来技術の材

料と比較している。

第3図は、クリーブ破壊を生ずる時間を示すラソン-ミラー図であり、本発明を従来技術の材料と比較している。

第4図は、本発明の材料の酸化挙動を従来技術の材料の一例の酸化挙動と比較する図である。

第5図は、本発明のコーティングされた材料の酸化挙動を従来技術の材料の酸化挙動と比較する図である。

第6図は、本発明の材料の熱機械的疲労挙動を従来技術の材料のそれと比較する図である。

特許出願人 ユナイテッド・テクノロジーズ・コーポレイション
代理人 弁理士 明石昌毅

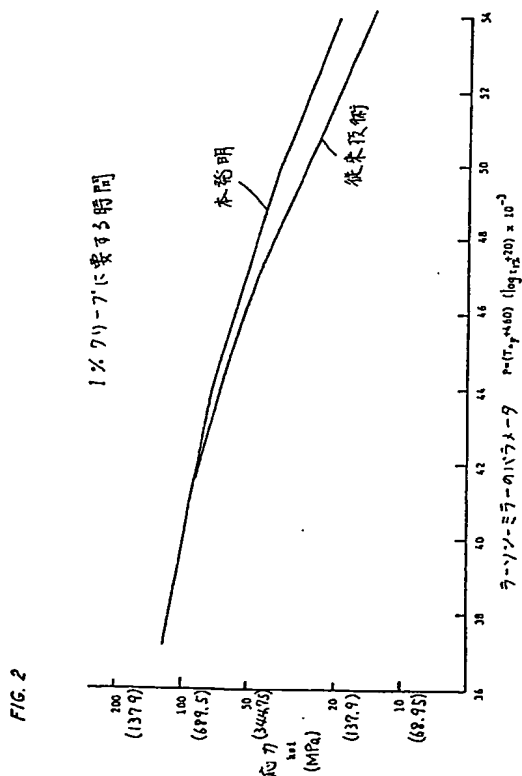
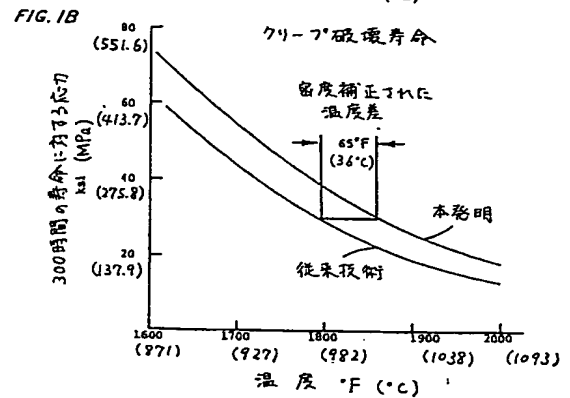
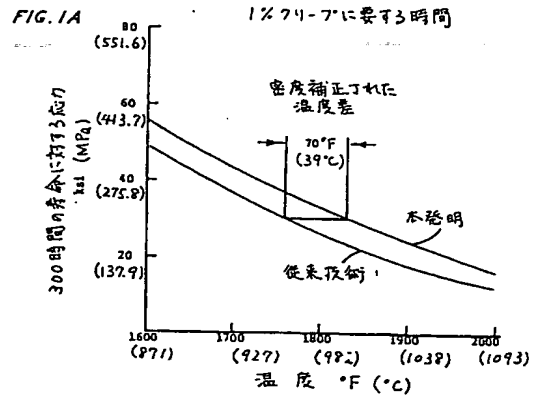


FIG. 5

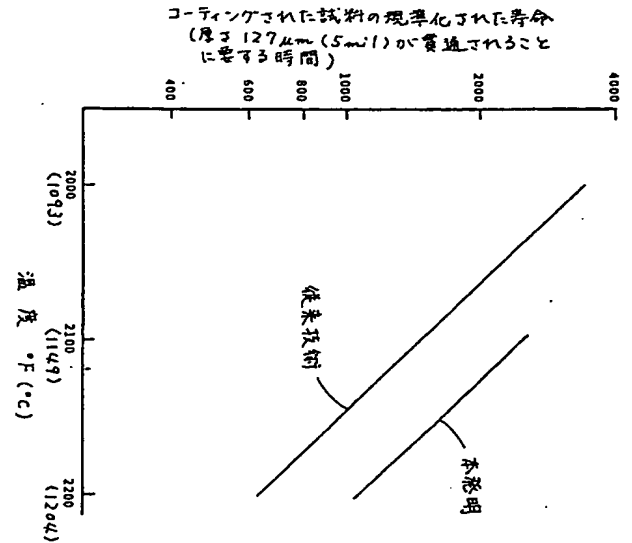
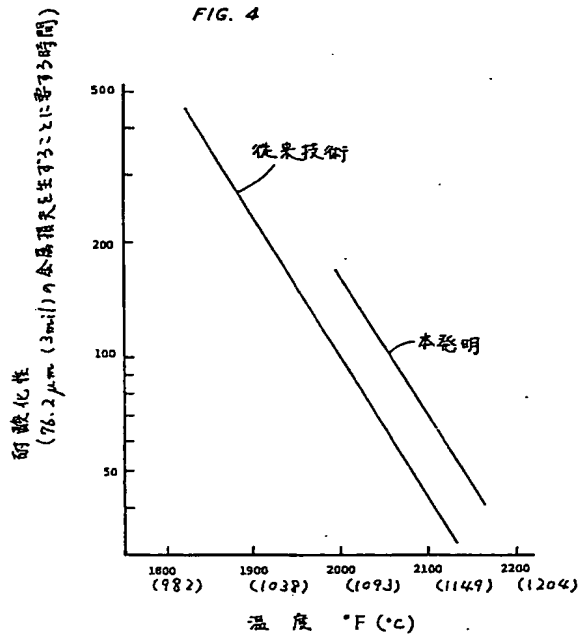


FIG. 6

